

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/084283 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/203
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003689
 (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2003-076044 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
 TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県
 川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 淳 (SUDA,

Jun) [JP/JP]; 〒5200852 滋賀県大津市田辺町 3 - 1 9
 Shiga (JP). 松波 弘之 (MATSUNAMI, Hiroyuki) [JP/JP];
 〒6148351 京都府八幡市西山足立 1 - 9 Kyoto (JP).
 小野島 紀夫 (ONOHIMA, Norio) [JP/JP]; 〒6158252 京
 都府京都市西京区御陵北山下町 3 - 2 2 0 1 Kyoto
 (JP).

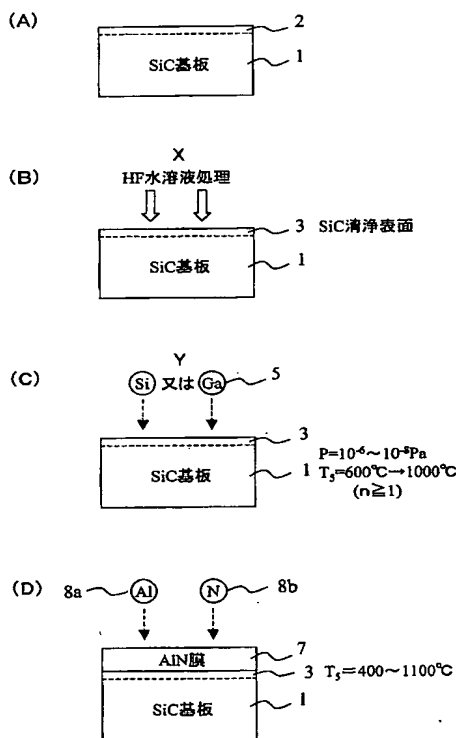
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒
 1050001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5森
 ビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
 LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
 NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(54) 発明の名称: 半導体結晶成長方法



1...SiC SUBSTRATE
 3...SiC CLEANED SURFACE
 7...AlN FILM
 X...TREATMENT WITH HF AQ. SOLN.
 Y...OR

(57) Abstract: SiC is an extremely stable substance, so that it is difficult to control the surface condition of SiC for one suitable for crystal growth by means of common Group III nitride crystal growing apparatus. Thus, the following treatment is performed. The surface of SiC substrate (1) is formed into a step-terrace structure by heat treatment in an atmosphere of HCl gas. The surface of SiC substrate (1) is sequentially subjected to royal water, hydrochloric acid and hydrofluoric acid treatments so as to etch a silicon oxide film slightly formed on the surface of SiC substrate (1), thereby producing SiC cleaned surface (3) at the substrate surface. The SiC substrate (1) is secured in a high vacuum apparatus, and ultrahigh vacuum condition (e.g., 10^{-6} to 10^{-8} Pa) is held inside the apparatus. In ultrahigh vacuum condition, for example, a process comprising irradiating Ga atom beams (5) at time t_1 at 800°C or below and conducting heat treatment at 800°C or above is repeated at least once. The temperature is set for AlN film growing temperature, and in ultrahigh vacuum condition the surface (3) of SiC substrate is irradiated in advance with Al atom (8a). Thereafter, N atom (8b) is fed thereto.

(57) 要約: SiC は極めて安定な物質であり、通常の III 族窒化物の結晶成長装置では、SiC 表面状態を結晶成長に適した状態に制御することが困難である。そこで、以下の処理を行った。HCl ガス雰囲気中で熱処理を行って SiC 基板 1 の表面をステップテラス構造にし、SiC 基板 1 の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行って SiC 基板 1 の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜をエッチングして基板表面には SiC 清浄表面 3 を形成し、SiC 基板 1 を高真空装置内に取り付け、超高真空状態 (例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa) に保持した。超高真空状態において、例えば 800°C 以下で Ga 原子ビーム 5 を時間 t_1 において照射し 800°C 以上で熱処理を行うプロセスを、少なくとも 1 回以上繰り返し、AlN 膜の成長温度に設定し、超高真空状態で Al 原子 8a を SiC 基板表面 3 に対して先行照射し、その後、N 原子 8b を供給する。



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

半導体結晶成長方法

技術分野

本発明は、半導体結晶成長技術に関し、特に、SiC表面上へのⅢ族窒化物結晶の成長技術に関する。

背景技術

六方晶SiCは極めて高い熱伝導率を有し、また、導電性基板及び絶縁性基板も入手が可能なこと、さらに、格子定数、熱膨張率がAlN、GaN系Ⅲ族窒化物に比較的近く、また、Ⅲ族窒化物と同様に極性を有する六方晶という結晶系であるという特徴を有している。

SiC上へのⅢ族窒化物の高品質結晶成長技術は、SiC基板上GaN系デバイス構造形成のためのバッファ層への応用やⅢ族窒化物/SiCヘテロ接合デバイスへの応用から、その実現が期待されている。SiCとⅢ族窒化物のc軸方向の積層構造、いわゆるポリタイプの不一致のため、良質なⅢ族窒化物層をSiC上に成長することは難しかった。すなわち、代表的な六方晶SiCである4H-SiC、6H-SiCはc軸方向にそれぞれ4モノレイヤー、6モノレイヤーを周期とする構造を持ち、一方、Ⅲ族窒化物であるAlNやGaNは、ウルツ鉱構造と呼ばれるc軸方向に2モノレイヤーを周期とする構造を持つ。

この問題の解決には、SiC基板表面を全くステップの存在しない平坦面にするか、或いは、SiC基板表面のステップの高さをSiCとⅢ族窒化物の積層周期の公倍数に制御すればよいことが提唱されている。例えば、SiC基板表面をHClガスエッチング処理することにより、上記の特徴を持つSiC表面を形成した後にAlN層を成長させる技術が提案されている（例えば、非特許文献1 Norio Onojima, Jun Suda, and Hiroyuki Matsunami, "Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC

substrate by HCl gas etching”, Applied Physics Letters, Vol. 80, No.1, (2002) p.76-78. 参照)。

発明の開示

積層構造における不整合は、上記の方法を用いて解決されることが期待されるが、一方、SiC表面上のⅢ族窒化物の結晶成長においては、さらに、以下に述べる2つの問題がある。第1の問題は、SiC表面が化学的・熱的に安定であり、1200℃を超える高温環境などを用いない限りSiC表面状態を制御することが難しく、一般のⅢ族窒化物成長装置ではそのような高温環境を実現することが困難であることである。

第2の問題は、結晶成長の界面が、Ⅳ-Ⅳ族とⅢ-V族という異なる化学結合を有する物質間の界面であるため、この界面において、Ⅳ-Ⅲ族やⅣ-V族など共有結合形成に対して電子が余るか、もしくは、不足するという状況が発生し、界面が不安定となり、結晶成長様式が3次元島状成長になりやすいという問題である。その結果、高品質なⅢ族窒化物の結晶成長は困難な状況にあった。

本発明は、SiC表面の制御および／または成長開始時のシーケンス制御することにより、SiC上への高品質なⅢ族窒化物の結晶成長技術を提供することを目的とする。

本発明の一観点によれば、SiC表面に原子レベルで平坦なステップ・テラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、高真空下においてSi又はGaを照射し高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後にⅢ族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

上記結晶成長方法によれば、SiC表面のステップを制御しつつ、平坦かつ清浄な表面にした後に、高真空下においてSi又はGaを照射し高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後にⅢ族窒化物を成長することで、SiC表面に残留する酸素量を極めて少なくすることができ、良好な界面を有するSiC／Ⅲ族窒化物を形成することができる。

また、平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、高真空下においてⅢ族窒

化物を成長する工程であって、Ⅲ族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法が提供される。

上記方法によれば、SiC清浄表面にⅢ族元素を先行して供給した後に窒素を供給することにより、SiC表面のSiと窒素が反応し窒化物層や過剰なSi-N結合が形成されるのを防止できる。また、SiC表面にⅢ族元素を先行して供給することにより界面の不安定性を低減できることができ、2次元レイヤー・バイ・レイヤー (layer-by-layer) 成長を再現性良く実現することができる。

本発明の他の観点によれば、平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、高真空下においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、SiC表面上におけるⅢ族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御層を形成する表面制御元素を供給する工程と、Ⅲ族元素と窒素とを供給し、続いて前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法が提供される。前記表面制御元素は、Ga又はInであるのが好ましい。

上記表面制御元素を供給した後にⅢ族元素と窒素とを供給することで、Ⅲ族元素と窒素との供給順序にかかわらず、SiC表面にSiの窒化物層などが形成されるのを防ぐことができ、良好な界面を形成できるとともに、Ⅲ族元素と窒素との供給順序に関する制御を不要にすることも可能となる。

本発明のさらに他の観点によれば、SiC表面を、原子レベルで平坦なステップ・テラス構造に制御する工程と、酸素分圧の減圧雰囲気下において表面の酸化膜を除去し、Ⅲ族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法が提供される。この方法を用いると、表面酸化膜を除去する工程の後に再び酸素が吸着することを防止できるため、Ⅲ族窒化物の成長前に、Ga照射・高温加熱処理などの表面酸化膜除去処理などを行わない場合でも良質な単結晶を成長することができる。

本発明の別の観点によれば、SiC層と、Ⅲ族窒化物層と、前記SiC層と前記Ⅲ族窒化物層との間に残留するGa原子又はIn原子とを有する積層構造が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、本実施の形態による SiC 上への III 族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。

図 2 (A) は、本発明の第 1 の実施の形態による SiC 上への III 族窒化物の結晶成長において、III 族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング (MBE であればシャッターのオンオフなどにより制御する) に関するシーケンス図であり、図 2 (B) はその変形例による結晶成長方法を示すシーケンス図である。

図 3 (A) は、AlN 層の成長が開始されたタイミング時点から後にその場観察した電子線回折強度の測定結果であり、図 3 (B) は AlN 層の成長温度を下げた場合の測定結果を示す図である。

図 4 は、フッ酸処理及び Ga 原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga 原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料と、フッ酸処理及び Ga 原子ビーム照射処理を行った試料における非対象面 (01-14) の X 線ロックアップ測定の結果を示す図である。

図 5 は、本発明の第 2 の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

図 6 は、III 族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング (MBE であればシャッターのオンオフなどにより制御する) に関するシーケンス図である。

図 7 は、本発明の第 3 の実施の形態による結晶成長工程を示す図である。

図 8 は、III 族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング (MBE であればシャッターのオンオフなどにより制御する) に関するシーケンス図である。

図 9 は、本発明の第 4 の実施の形態による結晶成長方法を示す図である。

図 10 (A) から (D) までは、本発明の第 1 又は第 3 の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。

図 11 (A) は、SiC と AlN との間のバンド不連続と電子親和力の差とを利用し、2 次元電子ガス層をチャネル層として用いた MISFET の断面構造

例を示す図である。図11(B)は、SiCとAlNとの接合構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

図12は、本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例であり、レーザ構造への応用例を示す構造断面図である。

図13は、本実施の形態による結晶成長技術をHBT（ヘテロ接合バイポーラトランジスタ）に応用した例であり、GaN/SiC系HBTの構造断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、図面を参照しつつ、本発明の実施の形態によるSiC上へのⅢ族結晶成長技術について説明を行う。尚、本明細書において、SiC表面という用語は、SiC基板の表面と、例えばSi基板やサファイア基板上などの異種材料上に堆積されたSiC層の表面とのいずれをも含むものとする。SiC基板という場合にも、その中にはSiCが表面に存在する基板という意味が含まれるものとする。

Ⅲ族窒化物と称する場合には、B、Al、Ga、Inのうちの少なくとも1つ以上Ⅲ族元素とNとを含むことを意味する。V族の元素としてN以外の元素を含んでいても良いし、またGaNやAlNなどの化合物のみではなく、 $Al_x In_y Ga_{1-x-y}N$ などの混晶も含まれるものとする。

まず、本発明の第1の実施の形態による結晶成長技術について図面を参照して説明する。図1は、本実施の形態によるSiC上へのⅢ族窒化物の結晶成長ステップを模式的に示す工程図である。図2(A)及び図2(B)は、Ⅲ族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング(MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する)と成長温度との関係を示す成長のシーケンス図である。

以下に、図1及び図2を参照して結晶成長工程について詳細に説明する。まず、洗浄した4H-SiC(0001)_{Si}基板1(ジャスト基板又は任意の結晶方向に15°以下のオフセット角を有する基板とする。それ以上大きなオフセット角になるとステップの近接やファセットの形成が問題となり、他の結晶成長機構

を考慮する必要が生じる。)を準備した後に(6H-SiCでも良い)、例えば石英製の加熱炉内において水素ガスで希釈されたHClガス雰囲気中で(例えば、キャリアガスである水素ガスの流量が1slmであり、HClガスの流量が3sccmである。)、例えば、1300℃で10分間の熱処理を行う。この条件下におけるSiCのエッチング速度は約0.3μm/hである。かかるガスエッチング処理により、上述のように、SiC基板表面は原子レベルで平坦なテラスとステップからなるステップ-テラス構造となる。テラスの幅は、基板の面方位(オフ角)による。例えば、(0001)_{Si}面に対して0.2°程度のオフセット角を持つ場合、テラス幅はμmオーダーとなる。ステップの高さは、SiC基板表面の傾斜角、傾斜方向の結晶方位、ガスエッチングの条件を整えることで、4モノレイヤーになる。このガスエッチングに代えて、又は、ガスエッチングに次いで、SiCのホモエピタキシャル成長を行っても良い(図1(A)の符号2に示す層)。ホモエピタキシャル成長においても成長条件を調節することにより上述のステップ高さを持つ表面を形成することができる。また、ホモエピタキシャル成長を行うことは基板よりも高品質なSiC層を形成することができるため、より高品質なⅢ族窒化物層の形成や、Ⅲ族窒化物/SiC界面を使用するデバイス作製には有用である。

ガスエッチングの後に、SiC基板を大気中に取り出す。取り出した基板を原子間力顕微鏡により評価したところ、基板表面はステップ-テラス構造を有しており、テラス上は原子レベルで平坦であることがわかった。ステップの高さは4モノレイヤーになっている。Ⅲ族窒化物を成長する前にSiC基板表面を上記構成にすることで、高品質な構造を成長できる1つの条件が満たされていることがわかる。

次に、図1(B)に示すように、大気中に取り出したSiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行った。フッ酸処理により、SiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜を除去することができる。基板表面にはSiC清浄表面3が形成されている。この処理を行った基板に対しても、原子間力顕微鏡により評価したところ、SiC基板1の表面にはステップ

ーテラス構造が観察された。すなわち、上記化学処理によっても表面のステップ-テラス構造は変化せず維持されることが確認された。また、X線光電子分光法(XPS)により表面分析を行ったところ、表面の酸素量が王水、塩酸、フッ酸の処理により大幅に低減していることが分かった。しかし、微量ではあるが、有意な量の酸素がなお残っていることも確認された。

図1(C)及び図2(A)に示すように、上記SiC基板1を高真空装置、例えばMBE(Molecular beam epitaxy)装置内に取り付け、超高真空状態(例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)に保持した。超高真空状態において、例えば800℃以下の温度(図では600℃)において、Ga原子ビーム5を時間t1から照射を開始し、その後、時間t2から時間t3までの間に800℃以上の温度(図では1000℃)へ昇温し、次いで、時間t3から時間t4までの一定期間中高温に保持する。

加熱・保持を行うプロセスは、少なくとも1回以上(図では2回)、好ましくは3回以上繰り返した。加熱中はGa照射を中断するのが好ましい(実線)。但し、Ga照射を時間t3から時間t4までの間の継続し時間t4において照射を中断しても(破線)同様の結果が得られる。尚、この場合には、 $\Delta t1$ 、 $\Delta t2$ のGa中断から降温までのインターバルを設けることにより、表面からのGa脱離のための時間を設けても良い。或いは、Gaをt8又は $t8 - \Delta t2$ まで、継続して供給することも可能である。次いで、時間t4から時間t5までの間において1000℃から600℃まで降温させ、時間t5において再びGaを照射し、時間t6まで温度を維持する。次いで、時間t6においてGaの照射を中断し時間t7までの間に1000℃まで昇温する。同様にGaの照射を、時間t6で中断せずに、1000℃に保持する終期である時間t8において中断しても良い。その後、時間t8から時間t9までにおいて温度を例えば900℃まで降温し、時間t10において、AlとNを同時に供給する。この時点でAlNの成長が開始する。

尚、Ga原子ビーム5の代わりに、又は、Ga原子に加えてSi原子ビームを照射しても良い。XPSによる表面分析の結果、Ga照射・加熱処理後の表面の

酸素量は測定装置の測定限界以下になった。Ga 照射とそれに続く熱処理により、フッ酸処理によっても完全には除去し切れていない、もしくはフッ酸処理後大気中を介してMBE装置に取り付ける間に吸着した表面の酸素をほぼ完全に除去することができた。

AlNの成長工程についてより詳細に説明すると、図1 (D) に示すように、AlN膜の成長温度（例えば、 $T_s = 400^\circ\text{C}$ から 1100°C までの間、図では 900°C ）に設定し、超高真空状態（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$ ）においてAl原子8aとN原子8bとをSiC基板表面に供給する。なお、成長中の真空度は、N原子供給量と成長装置の真空排気能力との平衡により決まる。一般的な成長条件では、 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 程度となる。N原子8bは、例えば高周波プラズマ励起活性窒素を用いたrf-MBE法により基板表面に供給した。この時点から、図1 (D) に示すようにAlN層7がSiC基板1表面上に成長できる。

図3に、AlN層7の成長が開始されたタイミング t_{10} の時点から後にその場観察した電子線回折（RHEED）の測定結果を示す。図3には、図1 (C) のGa原子ビームの照射を省略してAlNを成長した試料と、さらに、図1 (B) のフッ酸処理も省略した試料のRHEED強度のAlN成長膜厚による変化も併せて示している。

図3に示すように、AlN層7の成長が開始されたタイミング t_3 後にその場観察した電子線回折強度において、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行わなかった試料と、Ga原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料においては、RHEEDの振動が観測されなかった。すなわち、AlN層7の3次元島状成長が支配的になるのに対して、フッ酸処理及びGa原子ビーム照射処理を行った試料に関しては、RHEEDの振動が観測され、SiC表面上においてAlN層がレイヤー・バイ・レイヤー（島状の3次元成長ではなく層状の2次元成長）の様式で成長していることが確認された。

尚、RHEED振動の持続は成長条件により大きく異なり、より低温の成長では数10周期を超える振動の持続が確認できる。原子間力顕微鏡によるAlN成

長表面のステップ構造の観察より、高温での振動の減衰は、成長モードがレイヤー・バイ・レイヤー成長からステップフロー成長に移行したことによるものであることが分かった。尚、ステップフロー成長も２次元成長であり、結晶の高品質化という意味ではレイヤー・バイ・レイヤー成長と同様に結晶成長においては好ましいことである。図３（Ｂ）は、Ⅲ族窒化物の結晶成長温度を、６００～７００℃程度まで下げた場合のＲＨＥＥＤ振動の様子を示す図である。ＲＨＥＥＤ振動の周期が２０周期以上にわたり明瞭に現れており、結晶成長温度を低温化にすることによって、レイヤー・バイ・レイヤー成長を長時間にわたり持続可能なことがわかる。しかし、例えば、４００℃以下の低温では、原子のマイグレーションや過剰原料の再脱離が不十分となり、結晶性が大幅に悪化する。すなわち、高品質Ａ１Ｎを得るためには少なくとも４００℃以上の温度が必要である。

図４に、上記３種類の試料に関する非対象面（０１－１４）のＸ線ロッキングカーブ測定の結果を示す。尚、ここで、－１は１の上にバーの記号を付したものと等価である。縦軸はＸ線ロッキングカーブの半値幅であり、横軸はＡ１Ｎ層の膜厚である。ロッキングカーブの半値幅が大きいほど、結晶面に揺らぎがある、すなわち、結晶の品質が低いことを意味する。図４に示すように、フッ酸処理及びＧａ原子ビーム照射処理を行わなかった試料では１０００から３０００秒の半値幅であり、Ｇａ原子ビーム照射処理のみを行わなかった試料は８００から２０００秒の半値幅である。これに比べて、フッ酸処理及びＧａ原子ビーム照射処理を行った試料においてはＸ線ロッキングカーブの半値幅が３００から５００秒と大幅に低減する。これより後者は結晶面の揺らぎが非常に小さく、結晶性が極めて良好であることがわかる。これは、Ａ１Ｎ層が個々の３次元島として成長したのではなく、レイヤー・バイ・レイヤー成長の実現により、Ａ１Ｎの２次元核が成長の初期段階で横方向に融合して層状に成長した効果であると考えられる。

以上、本発明の第１の実施の形態による結晶成長方法によれば、ＳｉＣ表面とその上の堆積物であるＡ１Ｎ層との分子層数の公倍数を有する表面を準備した後に、Ａ１Ｎ層の成長を行うことによりＳｉＣ表面状にＡ１Ｎをレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長（２次元成長）させることができ、従

来の島状成長（３次元成長）させた場合に比べて欠陥が導入されにくく、高品質の結晶成長ができる。尚、A l Nの結晶成長では、A l ビームを照射しつつ、Nを断続的に供給する等の間欠供給又は断続供給を行っても良い。

ところで、A l N成長前のS i C表面には多数のステップが存在している。すべてのステップの高さを、S i CとA l Nの分子総数の最小公倍数にするのがもっとも望ましいが、一部そのような高さのステップを持たないステップが存在しても、おおむね半分以上のステップがそのような高さを持っていれば、A l N結晶の高品質化にかなりの効果を期待できることが分かっている。むしろ、化学処理、G a原子ビーム照射・加熱処理を適切に行うことやA l Nの成長温度やA l、Nの供給比を適切に設定することが、A l N結晶の高品質化に極めて重要である。

次に、本発明の第１の実施の形態の変形例による結晶成長方法について図２（B）を参照しつつ説明する。図２（A）と異なり、図２（B）に示す成長方法では、まず、時間 t_1 において、基板温度を 800°C に保持したままG aの照射を開始する。 800°C においてG aを照射すると、S i C表面へのG aの供給速度とS i C表面からのG aの離脱する速度とがほぼ一致し、一種の平衡状態になる。この状態において、G aがS i C表面に残っているS i 酸化膜と反応し、比較的蒸気圧の高いG a 酸化物として基板表面から蒸発しS i C表面のS i 酸化膜を除去することができる。

時間 t_2 において又はその前にG aの照射を中断し、時間 t_2 から時間 t_3 までの間において 1000°C まで昇温し、時間 t_4 まで 1000°C で温度を保持する。時間 t_4 から時間 t_5 までにおいて成長温度である 900°C に降温し、あるタイミング t_0 でA lとNとを同時に供給することによりA l Nを成長する。上記の方法によりA l Nの成長前にS i C表面のシリコン酸化膜を除去することができる。

尚、図２（B）において t_4 から Δt_3 前までの期間までG aを供給し、その後の Δt_3 期間にG aを除去するようにしても良い。

次に、本発明の第２の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図５は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、

図6は、Ⅲ族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

以下に、図5及び図6を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図5（A）に示すように、まず、洗浄した4H—SiC（0001）_s基板11を準備した後に、この基板11の表面に、上記第1の実施の形態と同様に清浄面15を形成する。次いで、図5（B）と図6とに示すように、時間t11においてAlの照射を先行して行う。AlがSiC基板11の表面をほぼ被覆した時点t12（例えばt12－t11＝10s）において、図5（C）に示すように、高周波プラズマ励起活性窒素21を供給する。この時点t12からAlN層23の成長が開始する。t23においてAlとNの供給を停止すると、AlN層23の成長が停止する。これにより、N原子（高周波プラズマ励起活性窒素）21がSiC表面15と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面15上に不要なSiN層、もしくは、過剰なSi—N結合が形成されるのを防止することができ、SiC表面15とAlN層23との界面状態を良好に保つことができる。尚、SiC表面15上に供給されるAl原子17は、必ずしも1モノレイヤー必要ではなく、それよりも少ない量、例えば1／3モノレイヤーのAl原子17がほぼ均一にSiC表面15上を被覆した後に高周波プラズマ励起活性窒素21を供給すれば良い。（六方晶のc面においては、1／3又は1モノレイヤーが規則的な吸着に相当する。）

次に、本発明の第3の実施の形態による結晶成長方法について図面を参照しつつ説明する。図7は、本実施の形態による結晶成長方法の工程を示す図であり、図8は、Ⅲ族窒化物の結晶成長前後における成長元素の供給タイミング（MBEであればシャッターのオンオフなどにより制御する）に関するシーケンス図である。

以下に、図7及び図8を参照して本実施の形態による結晶成長工程について詳細に説明する。図7（A）に示すように、まず、洗浄した4H—SiC（0001）_s基板21を準備した後に、この基板21の表面に、上記第1、第2の実

施の形態と同様の方法により清浄面 25 を形成する。次いで、図 7 (B) と図 8 とに示すように、所定のタイミング (時間 t_{20}) において、Ga の照射を先行して行う。AlN の成長温度付近において、Ga の蒸気圧は Al の蒸気圧よりも蒸気圧が高く、Ga 原子は SiC 基板 21 の表面 25 に吸着する成分と表面から蒸発する成分とがほぼ等しくなり、一種の平衡状態になる。その結果、表面には平衡状態の Ga が吸着した状態 25a が形成される。

AlN の成長は図 7 (C) と図 8 に示すように、所定のタイミング (時間 t_{22}) に Al と N を同時に供給することで開始される。Ga の照射は AlN の成長開始時の AlN の結晶成長様式を制御するために行っているため、AlN の結晶成長開始後は、 t_{24} の時間に Ga の供給を停止する。

なお、 $t_{24} - t_{22}$ の期間は Al と Ga が供給されているので、図 7 (D) に示すように AlN 層 35 と SiC 基板 21 との界面に $Al_xGa_{1-x}N$ 層 25b が形成されることになる。SiC と AlN の間に AlGaIN 層が存在することが好ましくない目的、例えば、AlN/SiC MIS 構造の作製などであれば、 $t_{24} - t_{22}$ を AlGaIN 層の 1 モノレイヤーの成長時間に比べて十分短くする必要がある。例えば、Al と N の供給開始と同時に Ga 照射を停止すれば ($t_{22} = t_{24}$)、界面に Ga が僅かに存在するだけであり、AlGaIN 層の形成はほとんど無視できる。一方、SiC と AlN の界面構造に特に制約が無い場合、例えば、GaIN レーザ構造のためのバッファ層などであれば、Al の供給タイミングに自由度を持たせることができる。具体的には t_{22} の N 供給に先駆けて t_{21} で Al を供給する方法、または、 t_{22} の N 供給から遅らせて t_{23} で Al を供給する方法などである。 t_{21} で供給する場合には、先行照射時間 $t_{22} - t_{21}$ が長すぎると過剰な Al が SiC 表面上で凝集し、結晶性を悪化させることになる。一方、 t_{23} で供給する場合には、 $t_{23} - t_{21}$ の間は Ga と N が供給されているため GaN 層が成長し、SiC/GaN/AlN 構造が形成されることになる。所望の AlN 層厚さを成長した後に、Al と N の供給を停止することで AlN 層の成長を停止する。

再蒸発し凝集を起こさない Ga 原子 27 を先行照射することで、Al 原子 31

を先行照射しなくても、SiN膜もしくは過剰なSi-N結合の形成を防止し、AlNの結晶成長様式を容易にレイヤー・バイ・レイヤー成長にすることができる。第2の実施の形態による方法では、Alの先行照射のタイミング調整が必要である。すなわち、過剰なAl照射はAlの凝集による結晶性悪化を招き、一方、Al照射が不足するとSiN膜などの形成を招く。Alに比べて蒸発しやすいGa原子27を使用し、Ga原子の吸着・脱離の平衡状態を利用することで、タイミング調整が特に不要になるという利点がある。

尚、Gaの代わりにGa同様再蒸発しやすいInを用いても良い。この場合も、高周波プラズマ励起活性窒素33がSiC表面25と直接反応する可能性が少なくなり、SiC表面25上にSiN層などが形成されるのを防止することができ、SiC表面25とAlN層35との界面状態を良好に保つことができる。尚、Nの供給は断続的に行っても良い。尚、Gaの供給としてガスソースを用いる成長方法、たとえば、CBE (chemical beam epitaxy) やMOVPE (Metal organic vapor phase epitaxy) の場合には、トリメチルガリウムやトリエチルガリウムなどのGaを含む有機金属を供給することにより、実質的にGaを供給することになる。Nについても同様に、アンモニアやヒドラジンなどの窒素を含むガスを供給することにより、実質的にNを供給することになる。

次に、本発明の第4の実施の形態による結晶成長方法について、図9を参照して説明する。本実施の形態による結晶成長方法では、第1の実施の形態による結晶成長方法と同様にHC1ガスエッチングを行った(図9(A)参照)、その後の処理を、通常よりも酸素の分圧が小さい雰囲気中で行う点に特徴がある。例えば、MBEの試料導入部と連結したグローブボックス中を、アルゴンや窒素などの高純度不活性ガスにより置換することで酸素分圧を、例えば、0.1Pa程度にすることができる。図9(B)に示すようにフッ酸を含む水溶液によりSiC基板41の表面43を清浄し、酸素にふれることなくMBE試料導入部に入れ高真空に排気し、図9(C)に示すように、他の実施の形態による結晶成長方法と同様にMBE装置内の高真空下($P=10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)において、AlN膜51を成長する。なお、この場合、フッ酸を含む水溶液中に溶解している酸素

を除去することも重要である。これは、水溶液を酸素分圧がない環境下、上記の場合にはグローブボックスに数時間以上置くことにより達成される。この方法を用いると、図1 (C) のSi原子又はGa原子の照射処理とその後の高温処理とのサイクル数を少なくとも減少させることができ、或いは省略することも可能である。従って、工程が簡単になるという利点がある。

図10は、本発明の第1又は第3の実施の形態による結晶成長方法により成長された構造例を示す図である。図10 (A) に示す構造においては、SiC基板1とAlN層53との間に例えばppmオーダーのGa原子が残留しているのみである。図10 (B) に示す構造においては、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xGa_{1-x}N$ 層55 ($x=0\sim1$) が形成されている。これは、図8のようにしてGaを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。Gaの代わりにInを用いると、図10 (C) に示すように、SiC基板51とAlN層53との間にIn原子58が残留する。或いは、図10 (D) に示すように、パーセントオーダーのInが入ると、SiC基板51とAlN層53との間に薄い $Al_xIn_{1-x}N$ 層59 ($x=0\sim1$) が形成される。これらは、図8のようにしてGa又はInを供給した後、AlN層を成長させたことにより形成された層である。上記構造のいずれかであれば、本実施の形態による結晶成長方法を用いたものと推定される。

上記の第1から第4の結晶成長プロセスの実施例においてはIII族窒化物としてAlN層の成長について述べたが、GaN層や $Al_xGa_{1-x}N$ 層などの成長に関しても同様の方法により形成することができる。この場合には、実施例におけるAlの供給を、GaN成長の場合には、Gaの供給に、 $Al_xGa_{1-x}N$ 成長の場合には、AlとGaとの同時供給に置き換えれば良い。

図11に、本発明の第1から第3までのいずれかの実施の形態による結晶成長方法を用いたデバイス構造例を示す。図11 (A) は、SiCとAlNとの間のバンド不連続を利用し、界面の2次元電子ガス層をチャネルとして用いたMISFETの断面構造例を示す図である。図11 (B) は、SiCとAlNとの接合構造におけるエネルギーバンド構造を示す図である。

図11(A)に示すように、ヘテロ接合型のMISFET60は、SiC表面を有する基板61と、基板61に本実施の形態による結晶成長技術を用いて成長した高品質AlN層66と、AlN層66の上に形成されたゲート電極68と、ゲート電極68の両側のSiC内に形成され高濃度に不純物をドーピングしたソース層63及びドレイン層65と、ソース層63に対して形成されたソース電極67aと、ドレイン層65に対して形成されたドレイン電極67bと、を有している。

図11(B)に示すように、AlN層66（バンドギャップが約6.2 eV）とSiC（バンドギャップが約3.4 eV）表面との間には、大きなバンドオフセットが存在しており、AlN層66に対してゲート電極を形成すると、ゲート電極の電圧により、界面に誘起される2次元電子ガス濃度を制御でき、トランジスタ動作を実現できる。

本実施の形態による結晶成長技術を用いているため、上記AlN/SiC系MISFETでは、AlNの結晶性の向上に伴って、良好なゲート絶縁特性および高いチャネル電子移動度を有する高性能MISFETを実現することができる。

次に、本実施の形態による結晶成長技術を光デバイスに応用した例について図面を参照して説明する。図12は、レーザ構造への応用例を示す構造断面図である。図12に示すように、本実施の形態による結晶成長技術を用いた半導体レーザは、SiC表面を有する基板71と、その上に形成されたAlNバッファ層73と、AlGaIn（n型）クラッド層75と、GaIn/InGaInの多重量子井戸構造（MQW）77と、AlGaIn（p）クラッド層78とを有している。AlGaIn（p）クラッド層78上に第1電極E1が、AlGaIn（n型）クラッド層75上に第2電極E2が形成される。このレーザ構造においても、SiC基板71上に良好なAlN結晶を成長することができるため、その上部に作製されるレーザ動作の結晶性が大幅に向上し、レーザのしきい値電流密度の低減、素子寿命の向上などへ寄与する。

尚、図12の構造で、SiC71をn型にし、AlN層73をトンネル電流が期待される程度、例えば10 nm以下と極めて薄くすることにより、縦方向に電

流が流せる構造とすることができ。その場合、第2電極をSiC71の裏面E2'に形成することも可能である。この場合、Ⅲ族窒化物のメサ構造形成の工程を省略することができる。または、図12の構造で、SiC71をn型にし、AlN層73の代わりにn型AlGaIn層をバッファ層として用いることにより、縦方向に電流が流す構造とすることも可能である。

図13に本実施の形態による結晶成長方法により製造したヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)の構造例を示す。図13に示すように、このHBTは、n-SiC基板81と、その上に形成されたp-SiC層83と、その上に形成されたn⁺-GaIn層85との縦型積層構造を有する。n⁺-GaIn層85に対してエミッタ電極91が形成され、p-SiC層83に対してベース電極93が形成され、n-SiC基板81の裏面にコレクタ電極95が形成されたHBTを構成する。本実施の形態による結晶成長方法によれば、n⁺-GaIn(Ⅲ族窒化物)とp-SiCとの間の界面が良好になるため、界面再結合を抑制し、HBTにおける重要な性能指標である電流増幅率 β を大きくすることができるという利点がある。

以上に説明したように、本発明の実施の形態による結晶成長技術を用いると、SiC表面に結晶成長開始直後からⅢ族-Nの層がレイヤー・バイ・レイヤーもしくはステップフロー成長するため、島状成長する場合に生じる欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるという利点がある。従って、SiCの広いバンドギャップを利用した電子デバイス、Ⅲ族窒化物の高い発光光デバイスなどに適用した場合に、特性を向上させることができる。

以上、本実施の形態に沿って説明したが、本発明はこれらの例に限定されるものではなく、種々の変形が可能であるのは言うまでもない。

産業上の利用可能性

本発明の結晶成長技術を用いると、SiC表面上にⅢ族窒化物がレイヤー・バイ・レイヤー成長もしくはステップフロー成長するため、欠陥の導入を低減することができ、また、薄膜を高精度に成長することができるため、SiCやⅢ族窒

化物の広いバンドギャップを活用した電子デバイス、光デバイスなどの作製に適用した場合、デバイス特性を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. S i C表面にステップーテラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、

高真空下においてS i又はG aを照射した後、高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後に、Ⅲ族窒化物を成長する工程を有する結晶成長方法。

2. 前記Ⅲ族窒化物を成長する工程を、前記高温加熱を行う工程における基板温度よりも低温で行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の結晶成長方法。

3. 平坦かつ清浄なS i C表面を形成する工程と、

高真空下においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、Ⅲ族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法。

4. 平坦かつ清浄なS i C表面を形成する工程と、

高真空下においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、前記S i C表面上における前記Ⅲ族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御元素を先行して供給する工程と、

Ⅲ族元素と窒素とを供給し、続いて、前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法。

5. 前記表面制御元素は、G a又はI nであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の結晶成長方法。

6. S i C表面を、ステップーテラス構造に制御する工程と、

酸素分圧を減圧した雰囲気下において表面の酸化膜を除去し、Ⅲ族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法。

7. 前記S i C表面は、 $(0001)_{Si}$ 又は $(000-1)_C$ 面に対して0から15°までのオフセット角を有していることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の結晶成長方法。

8. SiC層と、

Ⅲ族窒化物層と、

前記SiC層と前記Ⅲ族窒化物層との間に残留するGa原子又はIn原子とを有する積層構造。

要 約 書

S i Cは極めて安定な物質であり、通常のⅢ族窒化物の結晶成長装置では、S i C表面状態を結晶成長に適した状態に制御することが困難である。そこで、以下の処理を行った。

H C l ガス雰囲気中で熱処理を行ってS i C基板1の表面をステップーテラス構造にし、S i C基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行ってS i C基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜をエッチングして基板表面にはS i C清浄表面3を形成し、S i C基板1を高真空装置内に取り付け、超高真空状態（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ P a）に保持した。超高真空状態において、例えば800℃以下でG a原子ビーム5を時間t1において照射し800℃以上で熱処理を行うプロセスを、少なくとも1回以上繰り返し、A l N膜の成長温度に設定し、超高真空状態でA l原子8aをS i C基板表面3に対して先行照射し、その後、N原子8bを供給する。

図 1

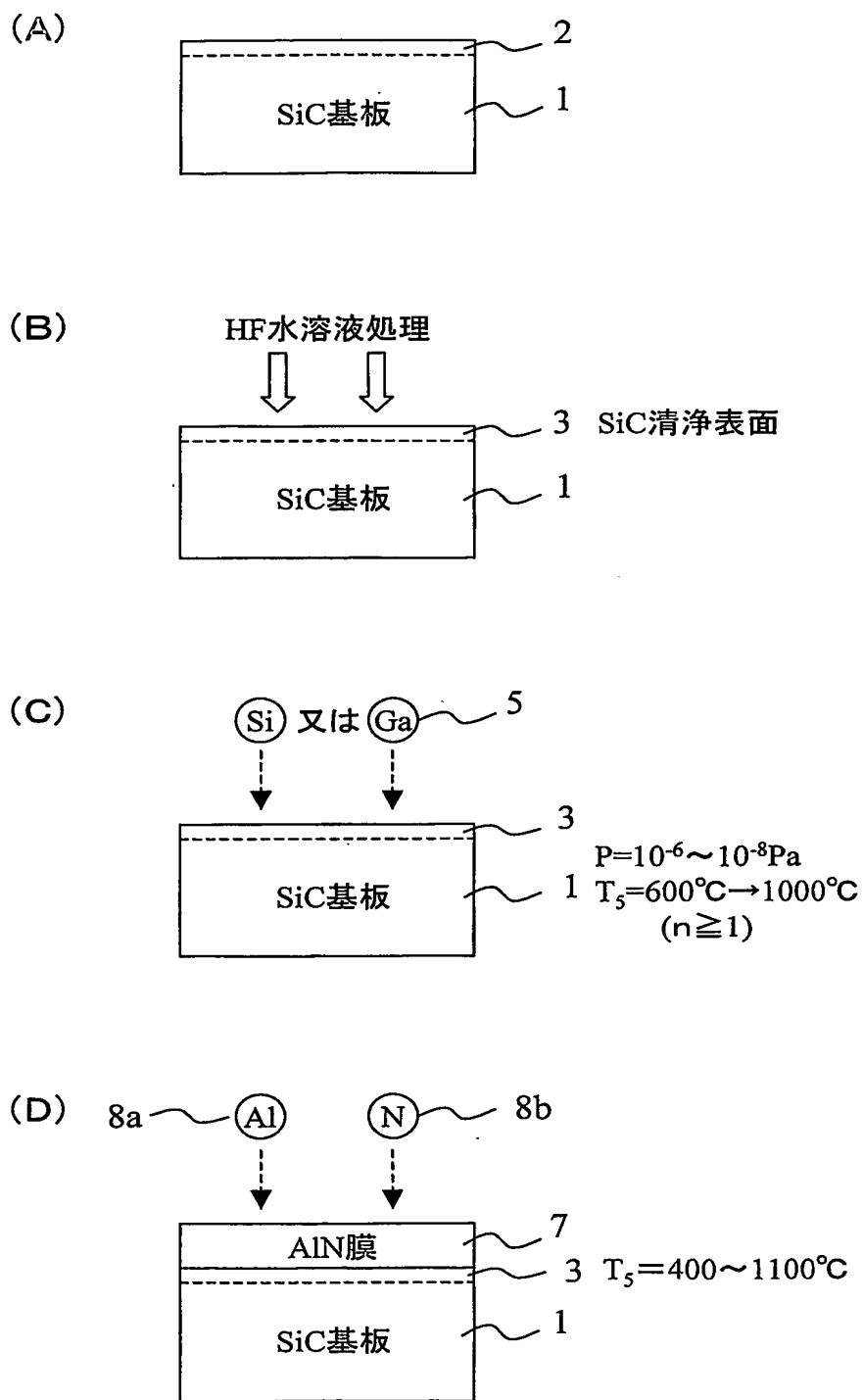


図 2

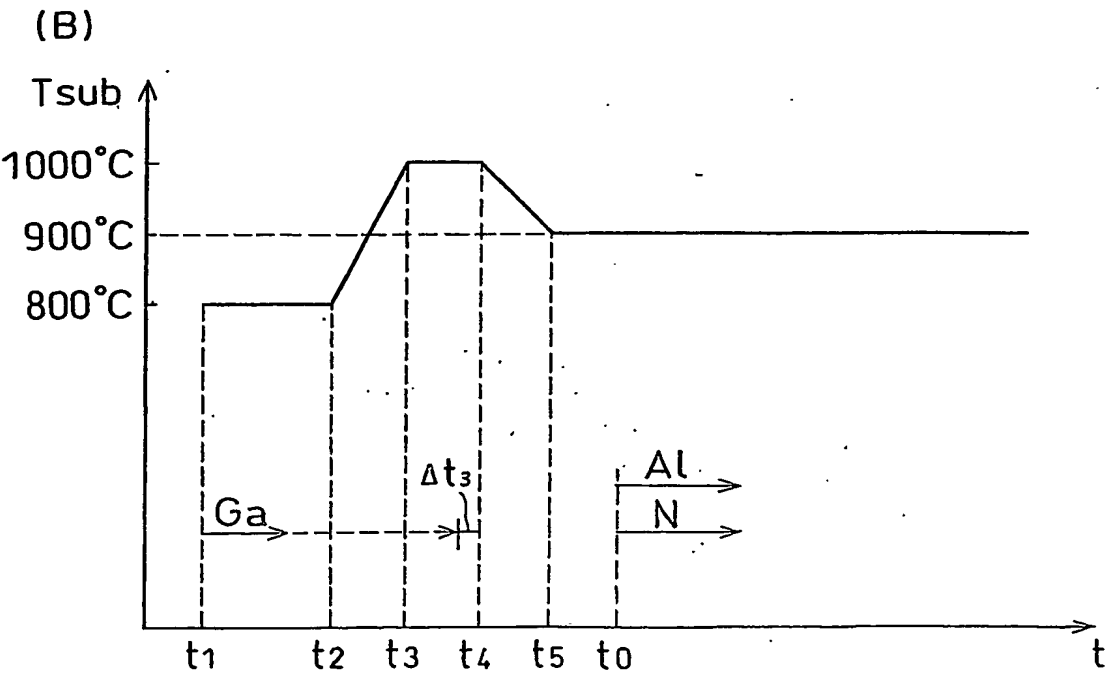
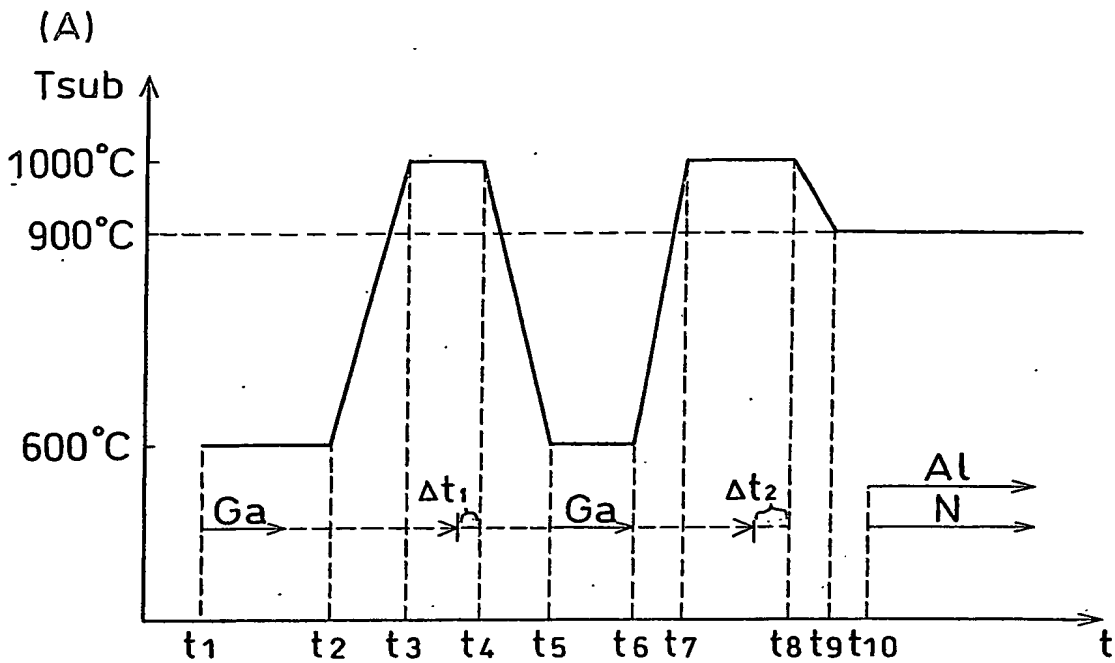


図 3

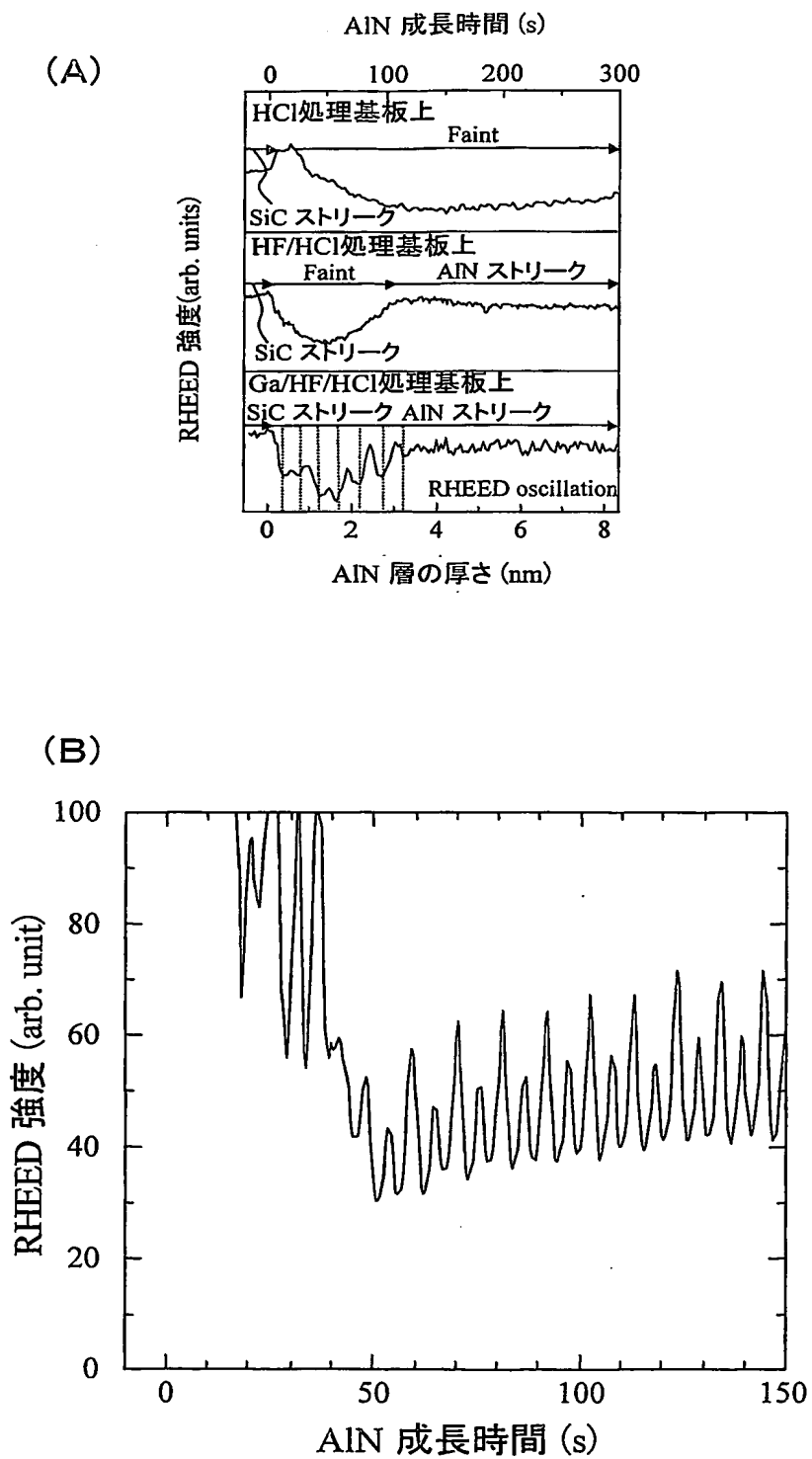


図 4

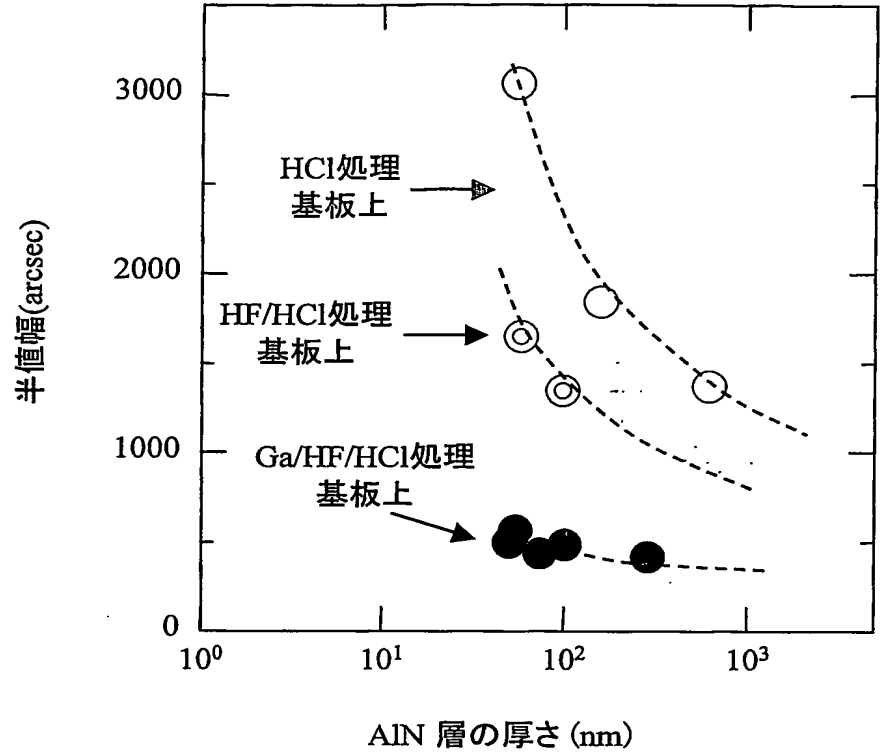
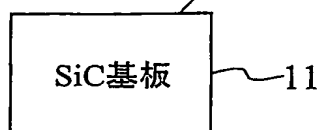
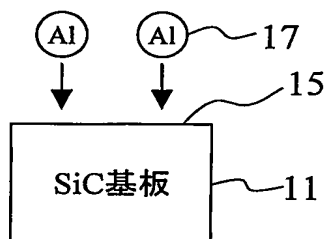


図 5

(A) 15 清浄面



(B)



(C)

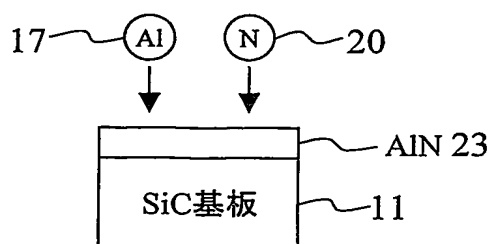


図 6

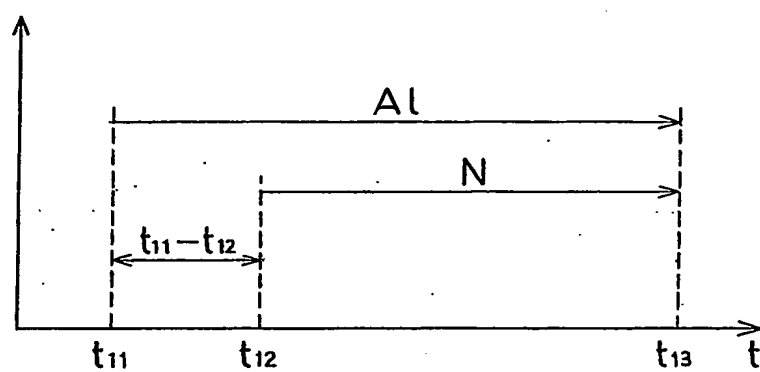


图 7

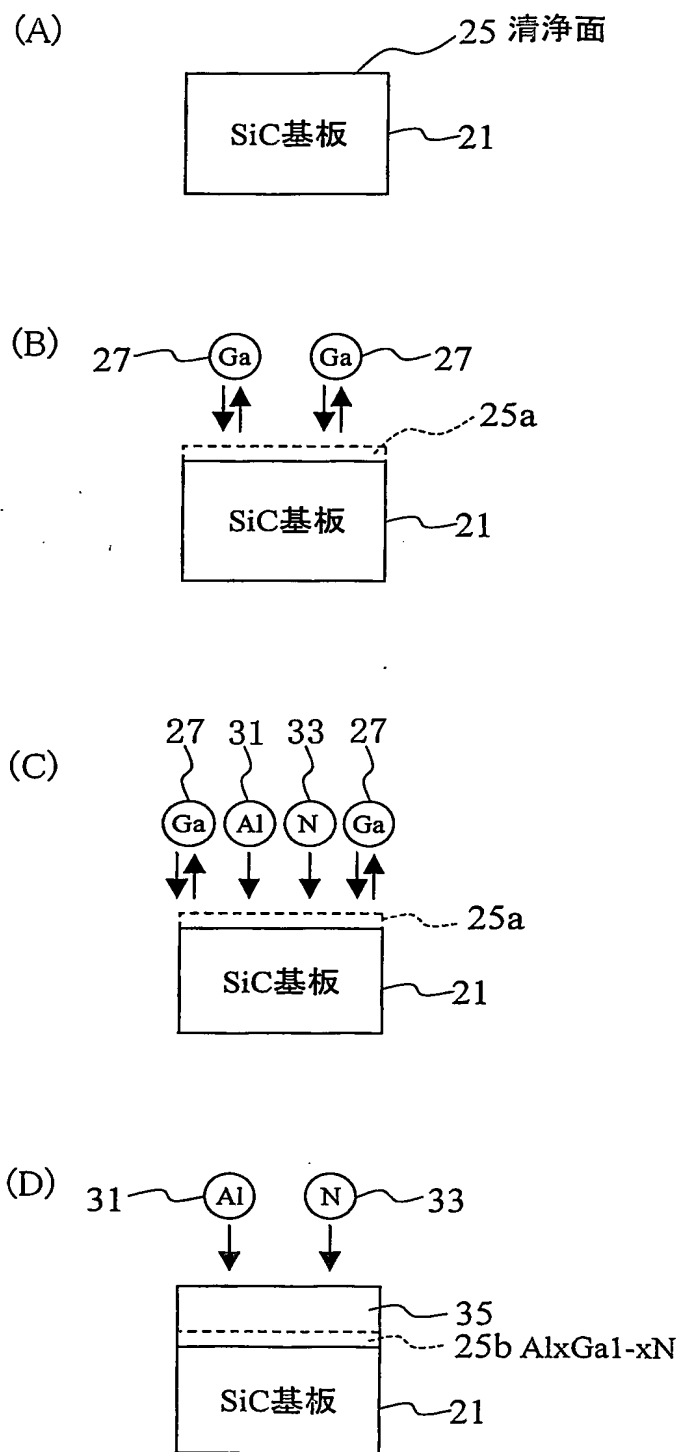


図 8

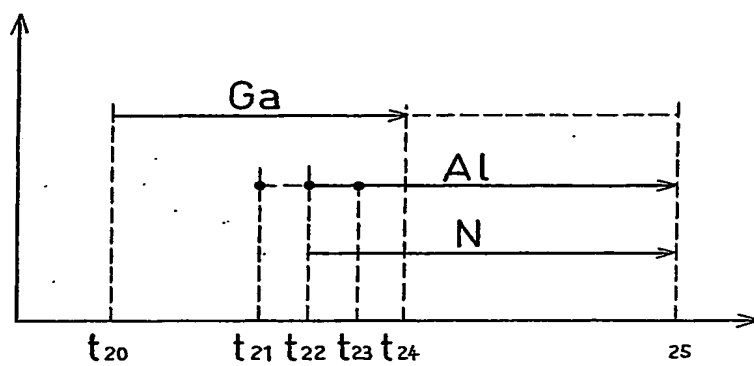


图 9

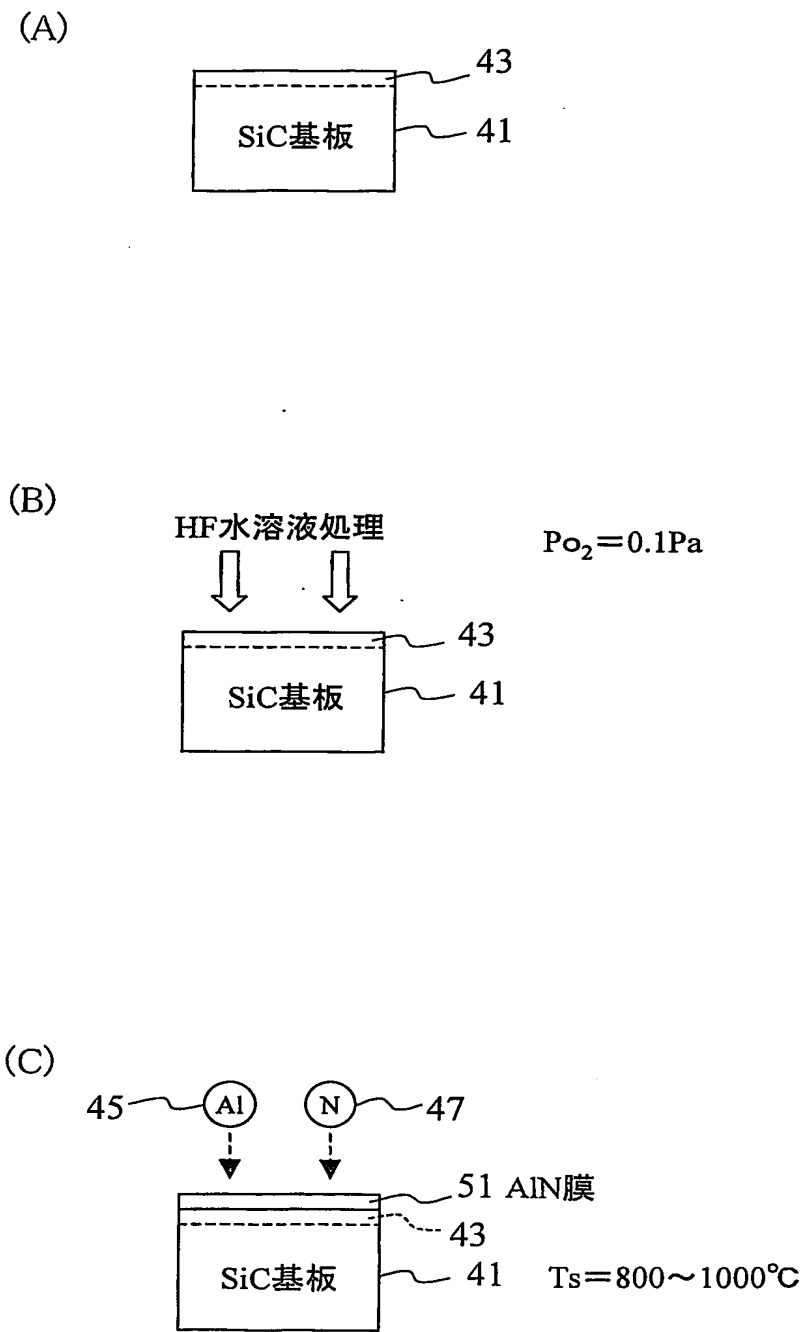
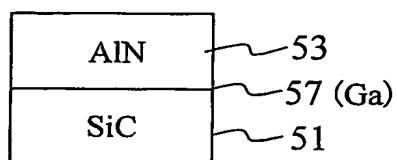
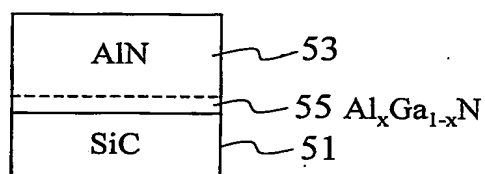


図 10

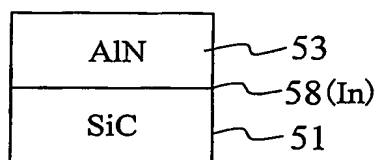
(A)



(B)



(C)



(D)

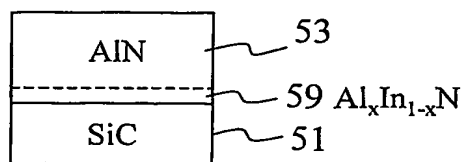


図 11

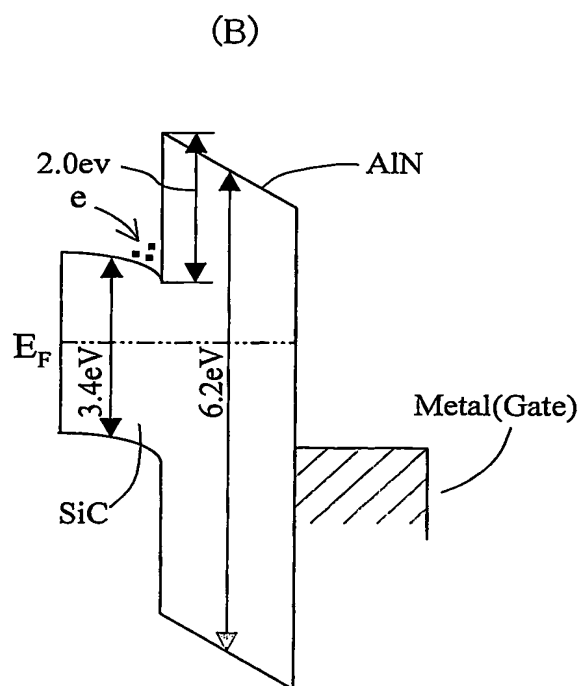
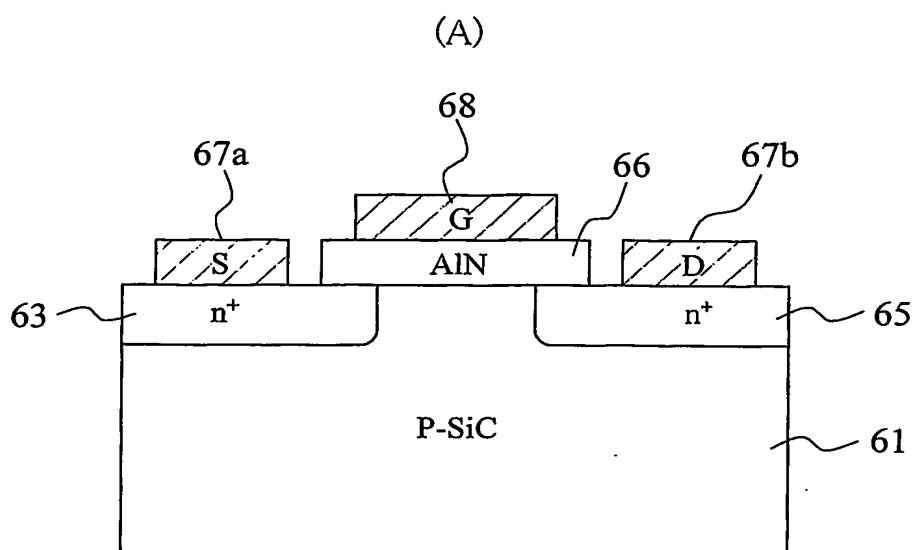


図 12

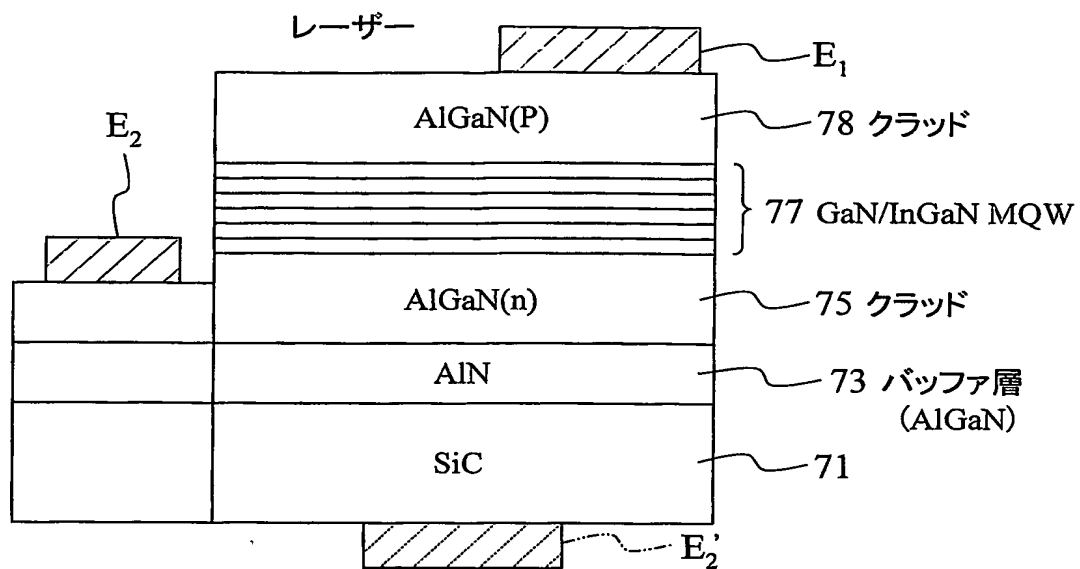
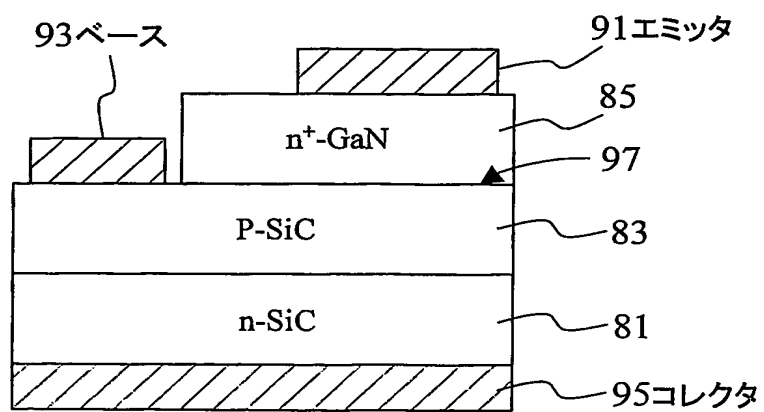


図 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/203

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/203, 21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-181355 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11.07.97), Par. Nos. [0004] to [0020], [0046] to [0051] (Family: none)	3,5 6,7 1,2
Y	ONOJIMA et al., 'Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC substrate by HCl gas etching', Applied Physics Letters, 07 January, 2002 (07.01.02), Vol.80, No.1, pages 76 to 78, particularly, page 76	6,7
X	JP 11-145514 A (Toshiba Corp.), 28 May, 1999 (28.05.99), Par. Nos. [0028] to [0033]; Fig. 1 (Family: none)	8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2004 (18.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L 21/203

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L 21/203, 21/205

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 9-181355 A(松下電器産業株式会社), 1997.07.11, 第4-20, 46-51段落(ファミリーなし)	3-5 6, 7 1, 2
Y	ONOJIMA et al., 'Molecular-beam epitaxial growth of insulating AlN on surface-controlled 6H-SiC substrate by HCl gas etching', Applied Physics Letters, 2002.01.07, Vol.80, No.1, p.76-78, 特にp.76	6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.06.2004

国際調査報告の発送日 06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
橋本 憲一郎

4R 3031

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-145514 A(株式会社東芝), 1999. 05. 28, 第28-33段落, 第1図(ファミリーなし)	8